

TEMA 2. LOS GLÚCIDOS.

1. Concepto.

Son biomoléculas formados por C, H y O (algunos pueden contener N, S o P). La fórmula empírica de muchos de ellos es $(CH_2O)_n$, por lo que recibieron el nombre de **hidratos de carbono**. Desde el punto de vista químico este nombre es poco apropiado pues no se forman de carbonos hidratados, sino de átomos de carbono unidos a grupos hidroxilos y a radicales hidrógeno. También han recibido el nombre de **azúcares** por el sabor dulce que presentan muchos de ellos.

Químicamente se definen como polihidroxialdehidos o polihidroxicetonas o como moléculas formadas por la unión de estos, los cuales poseen una estructura básica formada por:

- Una cadena carbonatada (N átomos de C).
- Un grupo carbonilo que será aldehído si se sitúa en un C terminal o cetona si se encuentra en uno intermedio.
- N -1 alcoholes que pueden ser primarios o secundarios.

2. Clasificación.

Según su grado de complejidad pueden ser:

- Osas o **monosacáridos**. Son monómeros y no pueden descomponerse.
 - Aldosas. Contienen un grupo aldehído.
 - Cetosas. Poseen un grupo cetona.
- Ósidos. Son polímeros formados por dos o más osas.
 - Holósidos. Formados sólo por monosacáridos.
 - **Oligosacáridos**. Uniones de 2-10 osas.
 - **Polisacáridos**. Uniones de más de 10 osas.
 - Homopolisacáridos. Unión de un solo tipo de monosacárido.
 - Heteropolisacáridos. Unión de más de un tipo de monosacárido.
 - **Heterósidos**. Formados por monosacáridos y otras moléculas.
 - Glucoproteidos. Unión de glúcido y proteína.
 - Glucolípidos. Unión de un glúcido y un lípido.

3. Funciones biológicas.

Realizan funciones básicamente de carácter estructural y energético.

- **Estructurales**.
 - Moleculares. Ribosa y desoxirribosa en los ácidos nucleicos.
 - Celulares. Celulosa, hemicelulosa y pectina en las paredes celulares o glicoproteínas y glicolípidos en el reconocimiento de membranas.
 - Orgánico. Quitina en el exoesqueleto de los artrópodos o

mucopolisacáridos en tejidos cartilaginoso y óseo.

- **Energéticas.**

- Fuente de energía. Glucosa, fructosa y galactosa para la mayoría de las células.
- Reserva de energía. Almidón en vegetales y glucógeno en animales.

Ambos apartados se resumen en la siguiente tabla.

MONOSACÁRIDOS	GLUCOSA FRUCTOSA GALACTOSA	FUNCIÓN ENERGÉTICA: COMBUSTIBLE CELULAR
	RIBOSA (Forma ARN) DESOXIRIBOSA (Forma ADN)	FUNCIÓN ESTRUCTURAL
OLIGOSACÁRIDOS	SACAROSA LACTOSA	FUNCIÓN ENERGÉTICA: RESERVA DE RÁPIDA UTILIZACIÓN
POLISACÁRIDOS	GLUCÓGENO ALMIDÓN	FUNCIÓN ENERGÉTICA: RESERVA A MEDIO Y LARGO PLAZO
	CELULOSA (Pared celular vegetal) QUITINA (Esqueleto animal) MUCOPOLISACÁRIDOS (tejidos animales)	FUNCIÓN ESTRUCTURAL
HETERÓSIDOS	PEPTIDOGLUCANO (Pared bacteriana)	FUNCIÓN ESTRUCTURAL
	GLUCOPROTEÍNAS GLUCOLÍPIDOS	RECONOCIMIENTO CELULAR FORMACIÓN DE MEMBRANAS

4. Los monosacáridos.

4.1. Características generales.

Son sustancias solubles en agua, incoloras y cristalinas, la mayoría con sabor dulce. Se forman por una sola molécula de polihidroxialdehído o polihidroxiketona que pueden tener de 3 a 7 átomos de carbono, cuya fórmula empírica es $(\text{CH}_2\text{O})_n$.

Según su grupo funcional distinguimos **aldosas** (con grupo aldehído) y **cetosas** (con grupo cetona) y atendiendo a su número de átomos de carbono diferenciamos **triosas**, **tetrosas**, **pentosas**, **hexosas** y **heptosas**.

Para formularlos representamos la cadena lineal de carbono, añadimos el grupo funcional y saturamos con hidrógenos y grupos hidroxilos en las posiciones correspondientes.

Los que tiene grupo aldehído poseen **poder reductor** pues son capaces de ceder electrones y oxidarse transformando el grupo carbonilo terminal en carboxilo. Esta propiedad permite detectar la presencia de monosacáridos, y la de otros azúcares reductores, mediante el reactivo de Fehling.

4.2. Isomería.

Los isómeros son compuestos con igual fórmula molecular pero distinta estructural. Existen tres tipos: isómeros de función, estereoisómeros e isómeros ópticos.

- **Isómeros de función.** Se diferencian por el grupo funcional.
Ejem: glucosa y fructosa.
- **Estereoisómeros.** Se diferencian en la disposición espacial de sus átomos debido a la presencia de carbonos asimétricos. Estos carbonos están unidos a cuatro radicales distintos y aparecen en todos los monosacáridos con excepción de la dihidroxiacetona.

Cada monosacárido posee 2^n estereoisómeros siendo n el número de carbonos asimétricos. Distinguimos dos tipos:

- **Enantiómeros.** Entre ellos varía la posición de todos los OH y uno es la imagen especular del otro. La forma D presenta el OH del carbono asimétrico más alejado del grupo carbonilo hacia la derecha. En la forma L tal OH se sitúa a la izquierda. En la naturaleza predominan los azúcares de la forma D.
Ejem: D-glucosa y L-glucosa.
- **Epímeros.** Varían en la posición de un único OH
Ejem: D-glucosa y D- galactosa.
- **Isómeros ópticos.** Sus propiedades son idénticas pero hacen vibrar el plano de luz polarizada en distinto sentido. Si se produce un giro hacia la derecha son dextrógiros o (+) y si se da hacia la izquierda serán levógiros o (-). No existe relación alguna entre (+)/(-) y las configuraciones D/L. Una forma D puede ser dextrógira o bien levógira, al igual que una de configuración L.
Ejem. (+) D-glucosa y (-) D-glucosa.

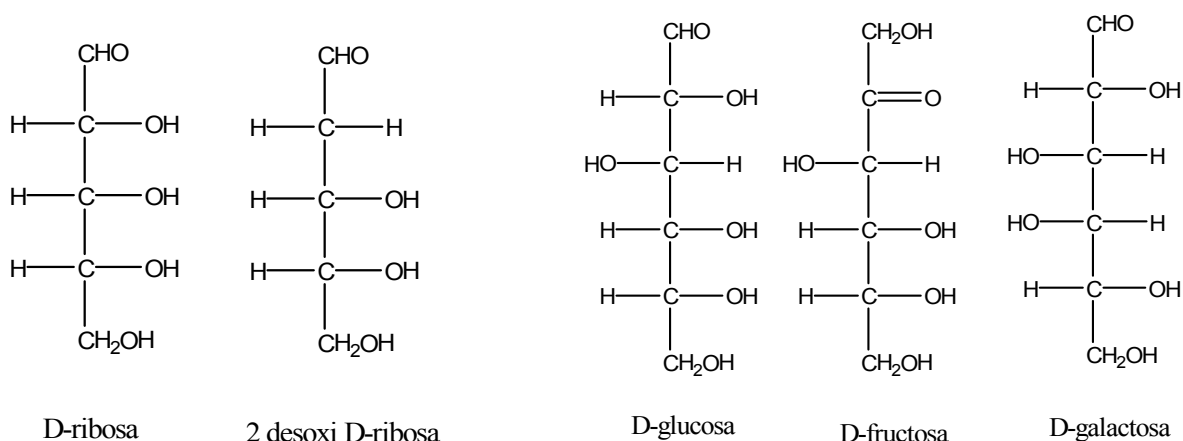
4.3. Monosacáridos de interés biológico.

- **Pentosas.**
 - **Ribosa.** Aldopentosa. Componente estructural del ARN y de nucleótidos como el ATP.

Un derivado es la **2-desoxi-D-ribosa**, sin OH el carbono 2 y componente del ADN.
 - **Ribulosa.** Cetopentosa. Sustrato para la fijación de CO₂ en la fotosíntesis.

- **Hexosas.**

- **Glucosa.** Aldohexosa. Combustible principal de la mayoría de las células. Aparece libre o formando polisacáridos.
- **Galactosa.** Aldohexosa. Forma parte del disacárido lactosa que se encuentra en la leche. Combustible celular, pues se transforma en glucosa.
- **Fructosa.** Cetohexosa. Abundante en la fruta. Junto a la glucosa, constituye la miel. Forma parte del disacárido sacarosa. Combustible a partir del cual las células obtienen energía, mediante las mismas rutas metabólicas que la glucosa.



4.4. Estructura.

Los monosacáridos cristalizados presentan formas lineales abiertas. Sin embargo, los que tienen cinco o más átomos de carbono, en disolución, se ciclan originando estructuras cíclicas, cerradas, en forma de anillos de cinco o seis átomos.

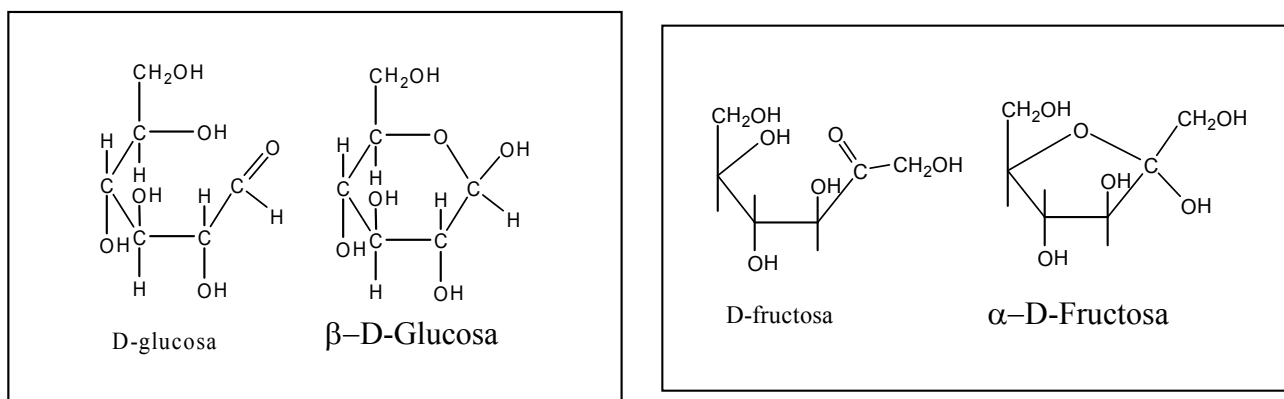
Cuando, por ejemplo, la glucosa se encuentra en disolución, se establece un equilibrio entre ambas formas, permaneciendo un 95% del total en la forma cerrada y un 5% en la forma abierta.

La ciclación se produce por una reacción intramolecular al reaccionar el grupo carbonilo con el grupo hidroxilo del penúltimo carbono. Aparece así un nuevo carbono asimétrico denominado carbono anomérico que conecta con el resto de la estructura mediante un enlace hemiacetalico en aldosas o hemiacetalico en cetosas y que se observa como un puente de oxígeno intramolecular.

Ciclación de monosacáridos según la proyección de Haworth. Pag 31.

Tal carbono permite que existan dos nuevos isómeros que reciben el nombre de **anómeros**: α (con el grupo OH hacia abajo) y β (con el grupo OH hacia arriba).

En las aldohexosas reacciona el carbono 1 con el 5 formándose un anillo hexagonal llamado piranosa. En cetoheptosas reacciona el carbono 2 con el 5 y en aldopentosas el 1 con el 4. En ambos casos el anillo resultante es pentagonal y se denomina furanosa.



Formula: β-L-glucopiranos, α-D-galactopiranos y β-D-fructofuranos.

4.5. Derivados.

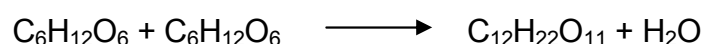
- Por reducción se forman los desoxiazúcares al perder un oxígeno en alguno de sus carbonos tal es el caso de la 2-desoxirribosa.
- Por oxidación se forman los azúcares ácidos como el ácido glucurónico (f) con grupo carboxilo en el carbono terminal.
- Por sustitución se forman los aminoazúcares como la glucosamina (f) o los constituyentes de las paredes bacterianas.

5. Los oligosacáridos.

Se forman por la unión de varias moléculas de monosacáridos mediante enlaces O-glucosídicos. Son hidrolizables, de sabor dulce, cristalizables y solubles.

Los más abundantes son los disacáridos. Los formados por dos o tres unidades no suelen encontrarse libres sino que se unen a lípidos o proteínas.

Los enlaces O-glucosídicos tienen lugar entre el -OH del carbono anomérico de un monosacárido y el -OH de un carbono de otro monosacárido (puede ser anomérico o no) y su formación libera una molécula de agua.



En consecuencia se originan oligosacáridos **reductores** y **no reductores** según queden o no libres sus carbonos anoméricos.

Los oligosacáridos de mayor interés biológico son los siguientes disacáridos:

- **Lactosa.** Su única fuente natural es la leche de los mamíferos, muy abundante en la humana pues la de vaca sólo contiene 4-5 %. Se forma por la unión de β -D-galactosa y α -D-glucosa unidas por un enlace entre el C1 y el C4. Su nombre completo es β -D-galactopiranosil 1 \rightarrow 4 β -D-glucopiranososa y posee poder reductor

Representa su reacción de formación.

¿Cómo se nombran?

- – sil, se añade al nombre del monosacárido que aporta el grupo reductor.
 - A \rightarrow B, indica las posiciones de los carbonos que participan en el enlace (primer y segundo monosacárido).
 - – osa, se añade al segundo monosacárido cuando la unión es monocarbonílica. Se mantiene el poder reductor ya que aún queda un carbono anomérico libre.
 - – osido, cuando la unión es dicarbonílica. Se pierde el poder reductor al bloquear el enlace los dos carbonos anoméricos.
- **Maltosa.** Se obtiene por la hidrólisis del almidón y del glucógeno. Se forma por la unión de dos moléculas de α -D-glucopiranososa.

Formula y nombra correctamente. ¿Tiene poder reductor?

- **Sacarosa.** Es el azúcar común que se obtiene de la caña de azúcar y de la remolacha azucarera. Es reserva glucídica en muchas plantas, se encuentra en el néctar y en la miel. Se forma de α -D-glucosa y β -D-fructosa unidas por enlace 1 \rightarrow 2. Carece de poder reductor.

Formula y nombra correctamente. ¿Por qué no tiene poder reductor?

- **Celobiosa.** No se encuentra libre en la naturaleza y se obtiene al hidrolizar la celulosa. Formada por dos β -D-glucopiranosas unidas por enlaces 1 \rightarrow 4.

6. Los polisacáridos.

Son polímeros formados por la unión, mediante enlaces glucosídicos, de once a varios cientos o miles de monosacáridos (hasta 30.000 unidades de glucosa en el glucógeno hepático).

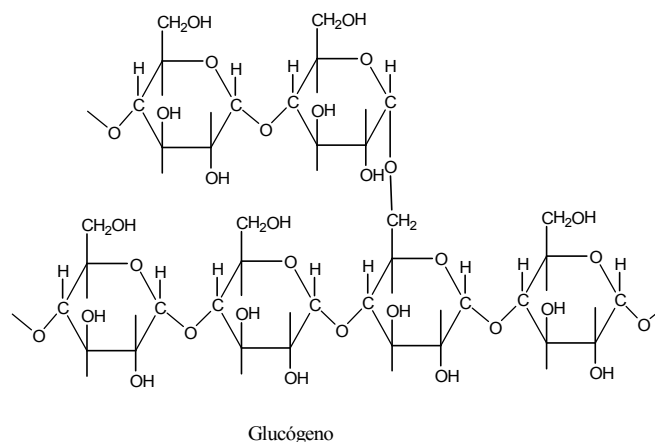
Presentan pesos moleculares muy elevados (de 50.000 a 5.000.000, e incluso hasta $100 \cdot 10^6$) por lo que o son insolubles en agua, como la celulosa, o forman dispersiones coloidales como en el caso del almidón.

La mayor parte de sus carbonos carbonílicos participan en los enlaces O-glucosídicos por tanto no tienen carácter reductor.

Se dividen en homopolisacáridos y heteropolisacáridos según estén formados por un solo tipo o varios de monosacáridos.

6.1 Los homopolisacáridos.

- **Almidón.** Es el principal elemento de reserva en las plantas que lo sintetizan a partir de los glúcidos formados en la fotosíntesis y una de las principales fuentes de glúcidos en la dieta humana (arroz, patatas, etc.) Contiene dos polímeros distintos:
 - Amilosa (20 %). Formada por unidades de maltosa unidas por enlaces α 1 \rightarrow 4 y con estructura helicoidal.
 - Amilopectina (80 %). Formada por cadenas lineales o helicoidales de α -D-glucosa unidas por enlaces α 1 \rightarrow 4 que presentan ramificaciones, cada 24 o 30 unidades, unidas por enlaces α 1 \rightarrow 6.
- **Glucógeno.** Principal elemento de reserva energética en animales pues continuamente es degradado hasta glucosa. Se encuentra en el hígado y en el tejido muscular. Se forma de largas cadenas de glucosa, unas 30.000 unidades. Su estructura es semejante a la de la amilopectina pero las ramificaciones laterales se disponen cada 8 o 12 moléculas.



- **Celulosa.** Es un polímero lineal no ramificado de β -D-glucosas unidas por enlaces β (1 \rightarrow 4). Estos enlaces sólo pueden ser hidrolizados por los enzimas celulasas, que son segregadas por determinados microorganismos, como los protozoos y las bacterias simbiotes que se alojan en el intestino de los animales herbívoros y de los insectos xilófagos.

La celulosa forma la pared de las células vegetales. Los polímeros de celulosa se asocian en haces que constituyen las fibras, y estas fibras forman capas que constituyen la pared celular. La celulosa (que constituye más del 45% de la madera) es el compuesto orgánico más abundante en la biosfera.

Las diferencias estructurales entre celulosa y almidón o glucógeno, marcadas por la diferencia de enlace (beta o alfa) determina la función de estas moléculas. La geometría del enlace alfa permite que las cadenas de glucógeno y almidón se dispongan arrolladas en hélice formando gránulos densos, siendo esta estructura adecuada para el almacenamiento. Sin embargo los enlaces beta determinan una configuración alargada que permite uniones laterales formando fibrillas lo cual facilita la función estructural.

- **Quitina.** Es un polímero formado por largas cadenas de N-acetil-glucosamina (f) con unión β (1 \rightarrow 4). Estas forman capas que se disponen de forma alterna para conferir gran resistencia y dureza. Aparece en el exoesqueleto de los artrópodos y en la pared celular de los hongos.

6.2. Los heteropolisacáridos.

- **Hemicelulosas.** Entre sus componentes destacan glucosa, galactosa y fucosa. Forman parte de la pared celular vegetal.
- **Pectinas.** Formadas por cadenas de ácido galacturónico intercalando ramnosa o arabinosa para producir ramificaciones. También forma parte de la pared vegetal.
- **Agar-agar.** Polímero de D y L galactosa que aparece en algas rojas. Se utiliza como espesante y medio de cultivo para microorganismos.
- **Mucopolisacáridos.** Se forman de ácido glucurónico y N-acetil-glucosamina o N-acetil-galactosamina. Se encuentran en la sustancia intercelular de los tejidos conectivos donde cumplen diversas funciones.
 - Ácido hialurónico. Tejido conjuntivo, líquido sinovial y humor vítreo.
 - Condroitina. Huesos, cartílago, córnea y tejido conjuntivo.
 - Heparina. Pulmón, hígado y piel. Función anticoagulante.

7. Los heterósidos.

Son compuestos formados por monosacáridos y otras sustancias no glucídicas. Tienen una función estructural y/o de reconocimiento celular.

- **Peptidoglucano (mureína).** Es una compleja estructura formada por largas cadenas glucídicas paralelas unidas por cadenas peptídicas transversales. Esta red forma capas que constituyen las rígidas paredes bacterianas.
- **Glucoproteínas y glicolípidos.** Destacan los que forman parte de la membrana plasmática que presentan restos glucídicos que sobresalen externamente actuando como lugares de reconocimiento celular. Por ejemplo, los grupos sanguíneos del sistema ABO están en función del tipo de monosacárido que presentan las glucoproteínas de las membranas de los glóbulos rojos.